

## 제주도 토양에 의한 Chlorothalonil 및 Dicofol의 흡착

감 상 규  
제주대학교 해양환경공학과  
(1996년 12월 3일 접수)

### Adsorption of Chlorothalonil and Dicofol by the Soil of Cheju Island

Sang-Kyu Kam

*Dept. of Marine Environmental Engineering, Cheju National University, Cheju 690-756  
(Manuscript received 3 December 1996)*

In order to investigate the adsorption characteristics of organochlorine pesticides chlorothalonil and dicofol with soil colors and regions for soils of an orange orchard, the soils were sampled at 3 regions, respectively, among black volcanic, dark brown volcanic, and brown nonvolcanic soils. Every soil has a higher clay proportion (49-75%) in soil texture and the organic carbon content and cation exchange capacity with soil decreased in the following sequence: Black volcanic > Dark brown volcanic > Brown nonvolcanic soils. Especially those in black volcanic soils were much higher than others.

The retention time, quantitative detection limit, and extractian, efficiencies of chlorothalonil and dicofol were 2.82min, 1.5ng/mL, 93.6% and 3.64min, 4.5ng/mL, 94.2%, repectively.

The Freundlich constant,  $K_d$ , was higher in dicofol compared to chlorothalonil and in the black volcanic soils that have higher organic carbon content and cation exchange capacity. The Freundlich constant,  $1/n$ , was in the range of 0.76-0.89 in the black volcanic soils that have a higher organic matter(16.4-19.8%), whereas it was in the range of 1.02-1.13 in the brown nonvolcanic soils that have a lower organic matter(2.4-3.4%), and so it was considered that  $1/n$  was dependent on the organic matter.

**Key words :** adsorption,  $K_d$ ,  $1/n$ , chlorothalonil, dicofol, black volcanic soil, dark brown volcanic soil, brown nonvolcanic soil.

#### 1. 서 론

제주도 연안은 생물 생산력이 가장 큰 대륙붕에 싸여 있으며, 한·난류가 교차되고, 해초밭과 암초로 되어있기 때문에 각종 어패류의 산란, 서식장 및 생육장으로서 좋은 환경조건을 갖추고 있을뿐만 아니라 우리나라에서 인구밀

도가 적고 공해를 유발하는 대규모 공장이 없으며, 외해와 접하는 개방된 연안이므로 외양수와의 교환율이 커서 무공해 섬으로서 신선한 수산물의 공급과 국민의 해양레저 관광지로서의 무한한 발전과 번영이 기대되어 왔다.

그러나 최근 고도 경제 성장의 결과 생활하

수와 공장폐수의 증가, 폐기물의 대량 발생, 과수원(감귤)과 전답 및 골프장에서의 농약과 비료 사용량의 증가, 육상 수조식 양식장의 배수, 해안 개발 및 관광객의 증가 등으로 육상 기인의 오염물질의 급격한 증가로 연안 해양 환경의 오염현상이 확산되는 추세에 있다. 제주도의 경우 거의 전 연안 해역은 수산물 양식장으로 이용되고 있기 때문에 연안 해역의 수산물의 생산력 향상과 안정적 공급을 위해 연안 해역 환경 보전을 위한 대책이 시급한 실정이다.

제주도 연안 해역을 오염시키는 주 오염원은 선박에 의한 유류오염을 제외하고는 거의 대부분이 육지로부터 발생된 하수, 오수, 폐수, 농약 및 비료 등으로, 특히농약은 해양중에 유입되었을 때 농약이 가지고 있는 강력한 독성으로 최근 많은 관심을 가져왔다.

제주도의 감귤원 등의 농경지에서 농약의 사용량은 성분량으로 연평균 2,200톤으로, 이로 인한 토양, 지하수 오염 및 인근 해역으로 유입되어 해양 오염을 유발시켜 해양 생태계에 커다란 위해를 끼칠 가능성이 있다.

제주도 감귤원 등에서는 유기염소계 살균제인 chlorothalonil(2,4,5,6-tetrachloroisophthalonitrile) 과 유기 염소계 살충제인 dicofol [2, 2, 2-trichloro-1, 1-bis(4-chlorophenyl)ethanol] 등이 사용되고 있다. 전자는 1962년에 개발되어 Daconil, Braro, Termil 등의 상품명으로 시판되고 있으며, 열에 안정하고 알칼리 조건에서 분해가 용이한 특성을 지니고 있다(Diamond Shamrock Corp., 1970; Szalkowski, 1977). 후자는 1955년에 개발되어 Kelthane의 상품명으로 시판되고 있으며 산에 안정하며, 알칼리에는 분해되어 4,4'-dichlorobenzoplenone과  $CHCl_3$ 을 생성하는 특성을 지니고 있다.

농약이 토양과 접촉하게 되면 토양중의 표면에 흡착되고, 토양중에 농약의 흡착과정은 침출, 휘발성 및 지속성에 영향을 미칠 수 있으므로, 농약의 거동의 중요한 요인이다. 흡착은 용질, 용매 및 고상에서의 상호작용이 포함되는 복잡한 현상으로, 토양에 의한 농약의 흡착은 여러 농도에서 흡착실험을 수행하여 흡착 등온식을 유도하고, 유도된 흡착 등온식으로부터 최대 흡착량 또는 흡착 정도를 추정하

거나 일정 농도에서 농약별 흡착량과 비흡착량과의 분배법칙으로부터 얻은 분배계수로서 흡착 정도를 추정한다. 흡착은 농약이 직접적으로 토양에서 방출되는 속도에 영향을 미치므로 지하수 및 해양 환경에 영향을 미치게 된다. 토양에 흡착된 농약은 토양단면에서 물의 침출에 의해 아래로 침출되기 쉽고, 침출의 정도는 일반적으로 기후, 토양, 농약 및 침출에 영향을 미치는 처리 과정, 침출수의 양에 의존한다(Leonad, 1989). 침출에 영향을 미치는 여러 농약의 성질로는 분배계수, 물에 대한 용해도, 증기압, 친수성/소수성 특성, 이온상태, 화학적, 광학적, 생물학적 성질등이 포함된다(Himel 등, 1989; Kim 등, 1992). 일반적으로 토양입자에 강하게 흡착되고 물에 낮은 용해도를 가지고 있는 농약은 토양중에서 비교적 이동하기 어렵다.

대부분의 농약의 흡착은 Freundlich 식으로 해석되었으며, Freundlich 상수는 주로 유기물 함량 및 양이온 치환용량에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Bowman과 Sans, 1977; 임 등, 1977; 한 등, 1984; 임과 봉, 1992; 김과 김, 1990; Singh 등, 1990; Clay와 Koskinen, 1990). 토양에 의한 농약의 흡착은 농약의 특성인 물에 대한 용해도(Kojak과 Toth, 1983), 극성(Hollist 와 Foy, 1971), 분자량(Kojak 과 Toth,1983)에도 영향을 받는다고 보고하였다. 분배계수에 대한 연구는 김과 홍(1985), Rick등(1987), Singh 등(1990)에 의하여 연구 보고 되었으며, 농약의 종류 및 토양의 성질에 의하여 영향을 받는다고 하였다.

특히 제주도 토양은 크게 암갈색 비화산회토, 농암갈색 및 흑색 화산회토, 산악지 화산회토 등 4개의 토양군으로 나눌 수 있으며, soil taxonomy의 Andisol 분류법에 의하면 36개통의 화산회토와 27개통의 비화산회토로 분류되며 각토양의 물리화학적 성질이 상이하다. 또한 각 토양의 분포는 지역에 따라 다르다.

따라서 본연구에서는 골프장에서는 사용금지 농약이나 감귤원 등에서 사용되고 있는 유기염소계 농약중 chlorothalonil과 dicofol에 대해 지역별, 토색별로 토양의 흡착 특성을 밝히기 위하여 수행되었다.

## 2. 재료 및 방법

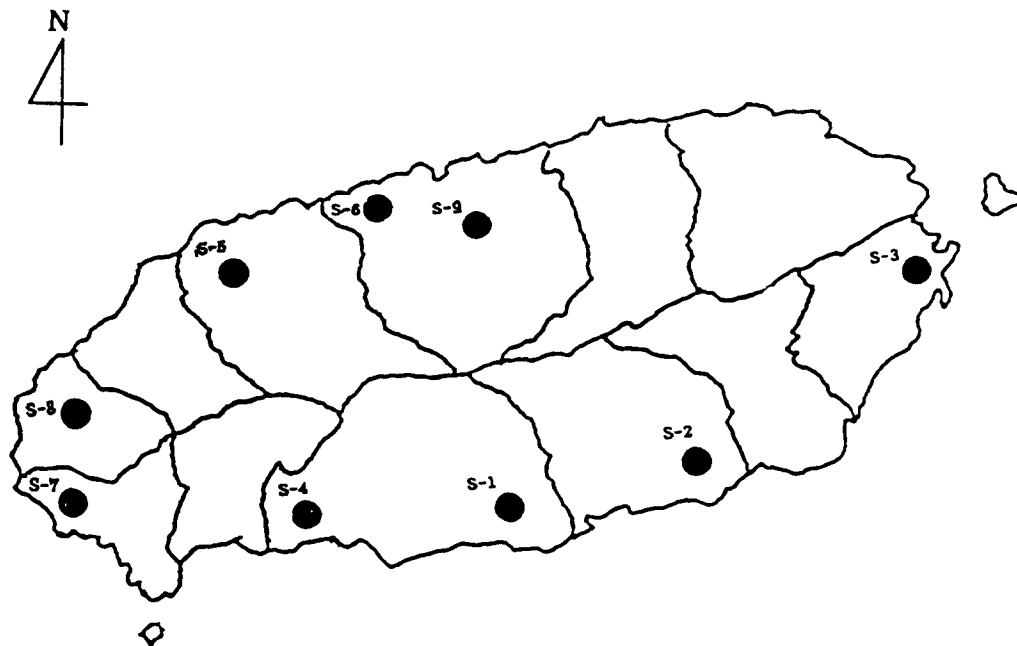


Fig. 1. Sampling sites of soils in Cheju island for adsorption experiments of chlorothalonil and dicofol.

### 2.1 재 료

본 실험에 사용된 토양시료는 인근 연안환경에 인접하여 있고 지역별, 토색별로 인한 토양의 농약흡착특성을 파악하기 위해 제주도 감귤원 9개지점에서 토양을 1996년 4월 채취하였으며, 채취 토양 위치는 흑색 화산회토로 서귀지역(S-1), 남원지역(S-2), 신양지역(S-3)을 택하였고, 농암갈색 화산회토로 중문지역(S-4), 애월지역(S-5), 노형지역(S-6)을 택하였다. 그리고 암갈색 비화산회토로 무릉지역(S-7), 한경지역(S-8), 영평지역(S-9)을 택하였다(Fig.1). 토양 채취는 토양단면의 표토 20cm를 채취하여 풍건하고 2mm체를 통과하여 사용하였다.

공시 농약은 Sigma제 chlorothalonil(순도 99%) 및 dicofol(순도 98%) 각각 20mg을 acetone 200mL에 녹여 100mg/L의 모액을 조제하였으며, 탈이온 증류수로 희석하여 흡착실험에 사용하였다.

### 2.2 토양의 물리화학적 성질 분석

토양의 pH는 1:5법, 유기물 함량은 Walkley-Black 법, 양이온 치환용량은 1N-NH<sub>4</sub>Ac

법으로 측정하였으며, 토양입자 분석은 최정 등의 방법(1985)으로 측정하였다.

### 2.3 흡착실험

흡착 등은 실험은 3g의 토양과 30mL의 농약(1,000-20,000ng/mL)을 50mL의 polyethylene 원심분리관에 넣고, 30℃에서 135회/분의 속도로 24시간 항은 진탕하였다(이 시간은 예비 실험에서 평형에 도달하기 위하여 충분한 시간이었으며, 여기에서는 나타내지 않았다.). 시료는 4000rpm에서 30분동안 원심분리하여 상등액을 농약 분석에 사용하였고, 사용한 농약의 양과 상등액 중의 농약의 양의 차이가 흡착된 양으로 계산하였다.

### 2.4 농약의 분석

수중에서 chlorothalonil과 dicofol의 추출은 n-Hexane 100mL 및 포화 NaCl 용액 10mL를 가하고 2분간 강하게 진탕후 정치하였다. n-Hexane층 중의 수분은 무수Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 넣은 여지를 통과시켜서 제거하였으며, 회전 증발 농축기(Buchi R-124)를 사용하여 용매가 1mL정도 남을 때 까지 농축하고 n-Hexane으

## 감 상 규

**Table 1. Physical and chemical properties of the soils**

Soils	Soil Texture				pH	Organic matter content(%)	Cation exchange capacity(mg/100g)
	Clay(%)	Silt(%)	Sand(%)	Texture			
S-1	75	7	18	silty clay loam	4.8	18.8	23.5
S-2	75	7	18	clay	4.5	19.8	24.8
S-3	75	7	18	clay	4.5	16.4	20.8
S-4	73	5	22	clay	4.6	7.8	12.2
S-5	62	6	32	clay	4.1	6.2	13.0
S-6	65	11	24	clay	5.1	4.3	12.6
S-7	49	8	43	sandy clay	5.4	2.4	9.5
S-8	76	5	19	clay	5.2	3.4	10.9
S-9	62	12	26	clay	6.0	3.1	11.1

**Table 2. Recoveries of chlorothalonil and dicofol in water**

Pesticides	Conc. (mg/L)	Recovery (%)
chlorothalonil	0.01	96.5 ± 5.8
	0.1	93.8 ± 7.5
	1.0	90.5 ± 3.8
dicofol	0.01	97.8 ± 8.5
	0.1	93.6 ± 5.6
	1.0	90.5 ± 3.8

\* n = 5

**Table 3. Freundlich parameters for the adsorption of chlorothalonil and dicofol at each soil**

Soils	chlorothalonil			dicofol		
	Kd	1/n <sup>1)</sup>	Koc <sup>2)</sup>	Kd <sup>1)</sup>	1/n <sup>1)</sup>	Koc <sup>2)</sup>
S-1	40.7	0.76	373	66.1	0.76	606
S-2	41.7	0.82	363	83.2	0.83	723
S-3	25.1	0.85	264	33.1	0.89	348
S-4	10.5	0.93	233	11.2	0.95	249
S-5	7.2	0.98	200	8.6	0.93	453
S-6	4.1	1.14	164	7.8	0.99	410
S-7	2.3	1.13	167	6.5	1.06	464
S-8	3.6	1.04	182	10.5	1.02	404
S-9	3.2	1.10	179	9.5	1.11	520

1)  $\log q = \log Kd + (1/n) \log C$

where q is the amount adsorbed(ng/g), C is the equilibrium concentration(ng/mL)

2)  $Koc = Kd/Foc$

where Foc is the fraction by weight of organic carbon in the soil

로 5mL의 일정액으로 하여 분석시료로 gas chromatography(GC)-ECD(HP 5890 series II)로 분석하였다. GC-ECD의 분석조건은 inj. port temp. 280℃ oven temp. 250℃, det. temp. 280℃의 조건에서 HP-17 capillary column(10m×0.53mm×2.0μm film thickness, crosslinked 50% phenyl methyl silicone)으로 하여 정량하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 토양의 물리 화학적 성질

본 실험에 사용된 토양의 물리 화학적 성질

은 Table 1과 같다. Table 1의 토성분석에서와 같이 점토비율은 S-7지역에서는 49%였으며, 나머지 토양에서는 62-75%로 높은 점토 비율을 가지고 있었다. 흑색 화산회토 S-1~S-3 지역에서는 유기물 함량이 16.4-19.8%이고, 양이온 치환 용량이 20.8-24.8mg/100g으로 다른 토양에 비해 현저히 높았다. pH는 4.1-6.0의 범위로 지역에 따라 차이를 보이고 있으나 흑색 화산회토와 농암갈색 화산회토는 대체로 높은 산성을 나타내고 있다.

#### 3.2 Chlorothalonil 과 Dicofol 의 분석 및

제주도 토양에 의한 chlorothalonil 및 dicofol의 흡착

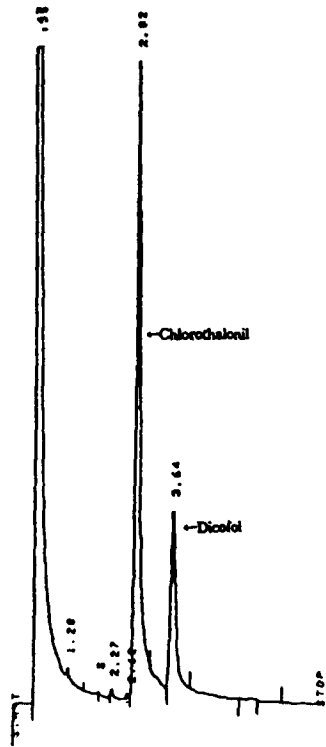


Fig. 2. Chromatogram of chlorothalonil and dicofol by GC-ECD.

흡착 특성

Chlorothalonil 과 dicofol의 유지 시간은 각각 2.82분과 3.64분이었으며(Fig.2), 검출한계는 각각 1.5ng/mL, 4.5ng/mL 이었다. 시료중 회수율은 chlorothalonil이 93.6%, dicofol이 94.2%으로 양호한 추출효율을 보였다 (Table 2).

농약의 흡착 등온실험은 Freundlich 흡착 등온식으로 계산되었으며(Green과 Karickhoff, 1989) 이 식은 다음과 같다.

$$q = K_d C^{1/n} \quad (1)$$

여기서 q는 흡착된 양(ng/g), C는 흡착평형 후의 용액중의 농도(ng/mL), K<sub>d</sub>와 1/n는 Freundlich상수이다. 이식을 선형화하면 다음과 같다.

$$\log q = \log K_d + (1/n)\log C \quad (2)$$

Freundlich 흡착 등온식에 실험데이터를 적용한 그래프는 Fig.3,4와 같으며, 각 토양에 대한 흡착 파라미터는 Table 3과 같다.

K<sub>d</sub>는 흡착 평형 농도에서 흡착되는 농약의

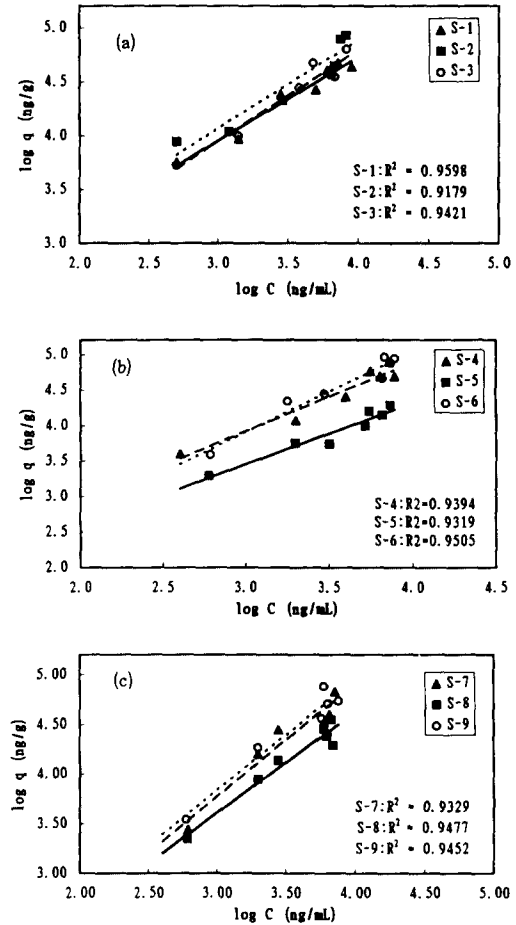


Fig. 3. Batch adsorption of chlorothalonil by black volcanic(a), dark brown volcanic(b), and brown non-volcanic soils(c).

양을 나타내며, 토양과 물에서의 직선적인 분배계수이다. Table 3에서 보여지는 바와 같이 K<sub>d</sub>는 dicofol이 chlorothalonil에 비해 크게 나타났다. 유기물 함량과 양이온 치환용량에 따른 K<sub>d</sub>를 살펴보면 유기물 함량과 유기물 함량 및 양이온 치환 용량이 큰 흑색 화산회토인 S-1~S-3는 다른 토양에 비해 흡착량이 현저히 크게 나타났다. 이것은 토양중에 강하게 흡착되며, 토양 칼럼으로 부터 농약의 침출율이 낮음을 나타내며, 이는 자연계 토양에서도 침출이 크게 일어나지 않아 인근 연안 해역을 오염시키지 않을 것으로 사료된다. 한편 K<sub>d</sub>를 유기탄소 함량으로 나눈 것이 K<sub>oc</sub>로 알려진 흡착

## 감 상 규

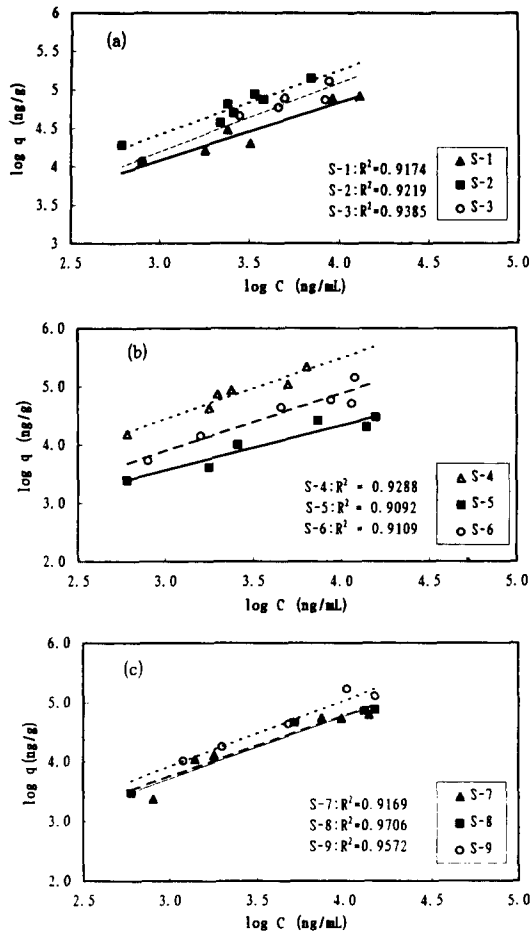


Fig. 4. Batch adsorption of dicofol by black volcanic(a), dark brown volcanic(b), and brown non-volcanic soils(c).

파라미터이며, 이것은 다음과 같이 나타낼 수 있다(Wood 등., 1987).

$$Koc = (Kd / \text{유기탄소 함량}) \times 100 \quad (3)$$

Koc는 토양의 유기탄소 분율에 기인된 토양/물 분배상수이며 각 토양에 대한 chlorothalonil 및 dicofol의 Koc는 table 3과 같다.

Freundlich 흡착 상수  $1/n$ 은 흡착된 양과 평형농도 사이의 직선상의 정도를 나타내며, 유기물 함량이 높은 토양일수록 1보다 적고, 유기물 함량이 낮은 토양일수록 1보다 크다고 보고되고 있다(Hata와 Nunoshige, 1982). Chlorothalonil과 dicofol은 유기물 함량이

16.4-19.8%로 높은 흑색 화산회토인 S-1~S-3에서  $1/n$  값이 0.76-0.89로 1보다 낮게 나타났다으며, 유기물 함량이 낮은 암갈색 비화산회토인 S-7~S-9에서는  $1/n$  값이 1.02-1.13으로 1보다 높게 나타났다. 따라서 chlorothalonil과 dicofol의 토양 흡착은 주로 유기물에 기인됨을 알 수 있으며, Hata와 Nunoshige등(1982)의 결과와 일치하였다.

## 4. 결 론

제주도 토양중 토색별, 지역별에 따른 감귤원 토양에서 유기염소계 농약인 chlorothalonil과 dicofol의 흡착특성을 파악하기 위해 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토 및 암갈색 화산회토의 각 3개지점의 토양을 채취하여 각 토양의 물리화학적 성질 및 흡착 특성을 규명하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 각 토양은 토성분석에서 42-75%의 높은 점토 비율을 가지고 있었다. 유기물 함량은 2.4-19.8%의 범위에서, 양이온 치환용량은 9.5-24.8mg/100g의 범위에서 흑색 화산회토, 농암갈색 화산회토, 암갈색 비화산회토의 순으로 감소하였으며, 특히 흑색 화산회토에서는 다른 토양에 비해 현저히 높았다.

2) Chlorothalonil과 dicofol의 GC-ECD에서 유지시간은 각각 2.82분, 3.64분이었으며, 검출한계는 각각 1.5ng/mL, 4.5ng/mL이었다. 회수율은 chlorothalonil이 93.6%, dicofol이 94.2%이었다.

3) Freundlich 흡착 상수인 Kd는 dicofol이 6.5-83.2로 chlorothalonil의 3.2-41.7에 비해 약 2배 높은 수치를 보였다.

4) Kd는 유기물 함량 및 양이온 치환용량이 큰 흑색 화산회토에서 현저하게 높은 수치를 보였다.

5) Chlorothalonil과 dicofol의 토양 흡착은 유기물 함량이 16.4-19.8%로 높은 흑색 화산회토인 S-1~S-3에서  $1/n$  값이 0.76-0.89로 1보다 낮게 나타났으며, 유기물 함량이 2.4-3.4로 낮은 암갈색 비화산회토인 S-7~S-9에서는  $1/n$  값이 1.02-1.13으로 1보다 높게 나타났다. 따라서 chlorothalonil과 dicofol의 토양 흡착에서  $1/n$ 은 주로 유기물에 기인되는 것으로 사료된다.

감사의 글

이 연구는 학술진흥재단의 1995년 중점대학 부설연구소 과제연구비 지원으로 수행되었으며, 이의 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- 김균, 김용화, 1990, 제초제 Butachlor의 토양 흡착, 한국 농화학회지, 9, 105~111.
- 김장억, 홍총옥, 1985, N-methyldarbamate계 살충제의 토양중 흡착, 한국 농화학회지, 28, 124~130.
- 임선옥, 이종길, 한기학, 1977, 토양중에서 농약의 동태에 관한 연구, 제 1보, 제초제 atrazine 과 alachlor의 흡착에 대하여, 한국 농화학회지, 20, 310~316.
- 임수길, 봉원애, 1992, Alachlor와 paraquat의 토양흡착에 관여하는 토양인자에 관한 연구, 한국 환경 농화학회지, 11, 101~108.
- 최정, 김현제, 신영오, 1985, 토양학 실험, pp 19~23.
- 한대성, 김정제, 신영오, 1984, 농업환경의 오염과 그 대책, 제1보, 몇가지 제초제에 의한 토양흡착의 이론적 분석, 한국 환경농화학회지, 3, 22~28.
- Bowman, B.T. and W.W. Sans, 1977, Adsorption of panathion, methyl panathion, aminoparathion and paraoxon by  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  montmorillonite suspensions, Soil Sci. Soc. Am. J., 41, 514~630.
- Clay, S.A. and W.C. Koskinin, 1990, Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils, Weed Sci., 38, 74~78.
- Diamond Shamrock Corp., 1970, Pesticide analytical manual, Vol. II, Pesticide Reg. Sec., 120. 277: Analytical method for determination of daconil 2787 and metabolite residues.
- Green, R.E. and S.W. Karickhoff, 1989, Sorption estimates for modeling, pp 79-101. In Cheng, H.H., Pesticide in the soil environment: Processes, Impacts, and Modelling, Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin.
- Hata, Y. and T. Nunoshige, 1982, Adsorption and desorption of piperophos by soil, J. Pest. Sci., 7, 155~160.
- Himel, C.M., H. Loats and G.W. Baily, 1989, Pesticide sources to the soil and principles of spray physics, pp 7~50. In cheng, H.H. pesticide in the soil environment: Processes, Impacts, and Modelling, Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin.
- Hollist, R. L. and C. L. Foy, 1971, Trifluralin interaction with soil constituents, Weed Sci., 19, 11.
- Kozak, J. and S.J. Toth, 1983, Adsorption of five phenylurea herbicides by selected soils of Czechoslovakia, Weed Sci., 31, 368
- Leonard, R.A., 1989, Movement of pesticide into surface water, pp 303-349. In Cheng, H.H., Pesticide in the soil environment: Processes, Impacts, and Modeling, Soil Science Society of America, Inc., Wisconsin.
- Kim, J.H., S. E. Feagley, L.M. Southwick, W. H. Willis and Bengtson, 1992, Movement of trifluralin, metolachlor and metribuzin in Louisiana. 126pp., In 84th Annual meeting of ASA, CSSA, SSSA. Nov.1~6, 1992, Minneapolis, MN.
- Rick, S.K., F.W. Slife and W.L. Banwart, 1987, Adsorption of selective grass herbicides by soils and sediments, Weed Sci., 35, 282~288.
- Singh, G., W. F. Spencer, M. M. Cliath and M.T.V. Genuchten, 1990, Sorption behavior of s-triazine and tri-carbamate herbicides on soils, J. Environ. Qual., 19, 520~525.
- Wood, L.S., H.D. Scott, D.B. Marx and T. L. Lavy, 1987, Variability in sorption coefficients of metochlor on a captina silt loam, J. Environ. Qual., 16, 251~256.